

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБАМИДО- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В.З. МаслошДоктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой*

E-mail: tvms@iht.lg.ua

Н.П. Головненко

Ассистент*

*Кафедра технологии высокомолекулярных
соединений**

E-mail: tvms@iht.lg.ua

О.В. Маслош

Доцент

Кафедра экономики**

E-mail: tvms@iht.lg.ua

Н.Ф. ТюпалоДоктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой

Кафедра технологии органических соединений**

E-mail: tvms@iht.lg.ua

**Институт химических технологий, Восточноукраинский
национальный университет им. В. Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Украина, 93010
Контактный тел.: (06453) 7-64-14

Проведена робота по вивченню ступені полімеризації карбамідоформальдегідних олигомерів по балансу витрачання функціональних груп і по кількості води, що виділилася в ході реакції

Ключові слова: ступінь полімеризації, карбамід, формальдегід, олигомер

Проведена работа по изучению степени полимеризации карбамидоформальдегидных олигомеров по балансу расходования функциональных групп и по количеству воды, выделившейся в ходе реакции

Ключевые слова: степень полимеризации, карбамид, формальдегид, олигомер

Work on determination of degree of polymerization of urea-formaldehyde oligomers on balance of expense of functional groups and on the quantity of the water selected on the reaction is conducted

Keywords: degree of polymerization, urea, formaldehyde, oligomer

В специальной литературе уделяется большое внимание способам получения, свойствам и применению карбамидоформальдегидных смол (КФС) [1-2]. Однако данные по определению степени полимеризации карбамидоформальдегидных олигомеров, обычно называемых в промышленности смолами, для получения, например, древесностружечных плит и фанеры, отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты наших исследований степени полимеризации карбамидоформальдегидных олигомеров. Химизм процесса получения КФС хорошо изучен [3-5]. Известно, что в процессе получения КФС формальдегид расходуется на образование метилольных групп (1) и по реакции Канниццаро (2):



Образование КФС происходит за счет реакций метилольных групп с аминогруппами карбамида. В этом случае между двумя остатками карбамида образуются метиленовые мостики:

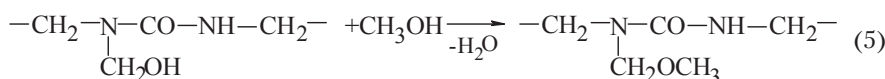


Кроме того, при взаимодействии двух молекул метилкарбамида, может происходить образование эфирных групп в молекуле олигомера:

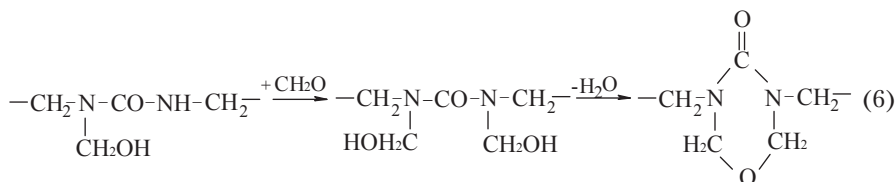


Учитывая, что в исходном формальдегиде всегда содержится метанол, который является стабилизатором формальдегида и препятствует его полимеризации, в процессе синтеза КФС происходит образование боковых эфирных групп за счет взаи-

модействия метилольных производных карбамида и метанола (5):



В условиях процесса поликонденсации, в щелочной среде, при большом избытке формальдегида, зафиксировано образование уроновых циклов по реакции (6):



Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в промышленных образцах КФС уроновые циклы практически отсутствуют.

Таким образом, в процессе поликонденсации метилольные группы могут расходоваться на образование метиленовых или эфирных мостиков в молекуле олигомера и боковых эфирных связей. В образовании метиленовых связей и боковых эфирных групп участвует одна метилольная группа, а в образовании эфирных связей в молекуле олигомера и уроновых циклов участвуют две метилольные группы. Исходя из этих данных, и баланса расходования метилольных групп, можно вывести зависимость содержания метиленовых групп на моль карбамида по уравнению

$$C_{\text{мет. гр./U}} = \frac{C_{\text{Фис.}} - C_{\text{М.Г.}} - C_{\text{F}} - M_{\text{NaOH}} - 2C_{\text{ЭФ}}}{C_{\text{U}}}$$

где $C_{\text{мет. гр./u}}$ – количество метиленовых групп на моль карбамида;

$C_{\text{Фис.}}$ – мольная исходная концентрация формальдегида;

$C_{\text{МГ}}$ – мольная концентрация метилольных групп;

C_{F} – мольная концентрация свободного формальдегида;

M_{NaOH} – количество молей щелочи, пошедшей на поддержание pH;

C_{U} – мольная концентрация карбамида;

$C_{\text{ЭФ}}$ – мольная концентрация эфирных групп.

Зная содержание метиленовых групп, легко определить степень полимеризации карбамидоформальдегидного олигомера n по формуле:

$$n = \frac{1}{1 - C_{\text{мет. гр./U}}} + 1$$

В литературе описаны методы определения всех фрагментов, которые могут содержаться в карбамидоформальдегидных олигомерах. Содержание свободного формальдегида определяют методом титрования сульфитом натрия или тиосульфатом [6], совместное определение формальдегида и метилольных групп проводят последовательным титрованием тиосульфатом натрия и сульфитом в кислой среде [6]. Известна также методика определения боковых эфирных групп в аминокетональных олигомерах [7]. Наличие

таких данных позволяет определить концентрацию метиленовых групп на моль карбамида и, соответственно, степень полимеризации.

Используя вышеприведенные данные, мы провели определение степени полимеризации следующим образом. Синтез карбамидоформальдегидного олигомера проводили по методике получения смолы КФМТ-15, за исключением стадии вакуум-сушки. Синтез КФС проводили при переменном pH: в колбу с мешалкой, блоком автоматического титрования, холодильником загружали формалин и в нем растворяли карбамид (мольное соотношение карбамида к формалину составляло 1:1,33); загрузкой щелочи устанавливали pH 8 и при температуре 85–90°C массу выдерживали в течение 1ч. В процессе выдержки для поддержания pH добавляли щелочь, количество которой контролировали. При этом мы принимали, что добавленное количество щелочи является эквивалентным количеству образовавшейся по реакции Канниццаро муравьиной кислоты. Затем массу выдерживали 2ч при pH 4,5–5, и заканчивали процесс получения смолы при pH 8.

По окончании синтеза полученную реакционную массу анализировали на содержание метилольных групп, формальдегида, эфирных групп и сухих веществ. Полученные аналитические данные по содержанию функциональных групп из % масс переводили в % мольные.

В процессе поликонденсации по реакциям 3–6 выделяется вода. При образовании одного метиленового или эфирного мостиков в молекуле олигомера выделяется 1 моль воды, следовательно, зная количество выделившейся воды на 1 моль карбамида можно определить степень полимеризации КФС. Зависимость степени полимеризации от количества выделившейся воды на моль карбамида приведена на рис. 1.

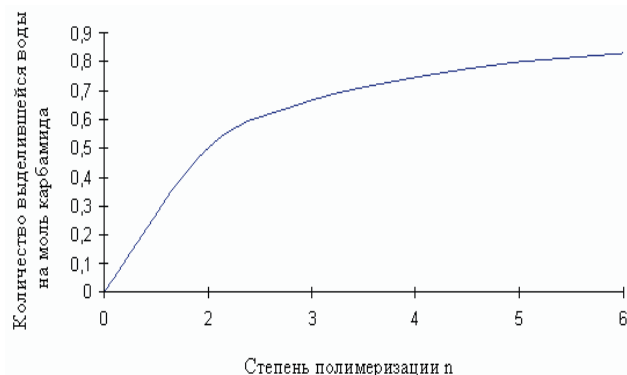


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации от количества выделившейся воды на моль карбамида

Количество выделившейся воды можно определить исходя из содержания сухих веществ в готовом продукте. Зависимость содержания сухих веществ от коэффициента рефракции приведена на рис. 2.

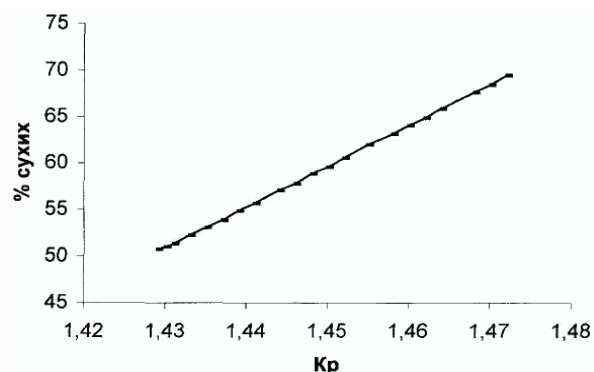


Рис. 2. Зависимость содержания сухих веществ от коэффициента рефракции

Коэффициент рефракции определяется с точностью до четвертого знака на рефрактометре РФ-23. Зная количество воды в готовом продукте, определяли количество выделившейся воды как разность между общим количеством и количеством загруженной воды. Экспериментальные данные по загрузке компонентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Загрузочная таблица

№ опыта	Наименование	Масса, г	Количество вещества, моль	Концентрация, масс %	Концентрация, моль %
1	Карбамид	60,00	1	35,73	0,59
	Формальдегид	39,90	1,33	23,76	0,79
	Вода	68,04	3,78		
	NH ₄ Cl	0,18	0,003		
	NaOH (сухая, подщелачивание формалина)	0,16	0,004		
	NaOH (р-р, условно пошедшая на реакцию Канниццаро)	0,35	0,01		
2	Карбамид	60,00	1	35,51	0,59
	Формальдегид	39,90	1,33	23,62	0,79
	Вода	69,05	3,84		
	NH ₄ Cl	0,70	0,01		
	NaOH (сухая, подщелачивание формалина)	0,12	0,003		
	NaOH (р-р, условно пошедшая на реакцию Канниццаро)	0,84	0,02		
3	Карбамид	60,00	1	35,1323	0,5855
	Формальдегид	39,90	1,33	23,3629	0,7788
	Вода	70,88	3,94		
	NH ₄ Cl	0,77	0,01		
	NaOH (сухая, подщелачивание формалина)	0,24	0,01		
	NaOH (р-р, условно пошедшая на реакцию Канниццаро)	0,72	0,02		

Экспериментальные данные по содержанию функциональных групп в КФС, количество выделившейся воды и значения степени полимеризации, определенные по описанным выше методикам приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные по содержанию функциональных групп в КФС, количеству выделившейся воды, степени полимеризации

№ опы-та	Наименование показателя	Содержание		Коэф-фици-ент ре-фрак-ции	Сте-пень полимери-зации	
		Масс. %	Мол. %		по функц. груп-пам	по во-де
1	Метиловольные группы	15,27	0,49	1,426	2,6	2,9
	Содержание свободного формальдегида	2,3	0,08			
	Эфирные группы	0,34	0,01			
	Сухих веществ	49,18				
	Количество выделившейся воды		0,65			
2	Метиловольные группы	11,19	0,36	1,423	3,7	3,8
	Содержание свободного формальдегида	0,89	0,03			
	Эфирные группы	0,33	0,01			
	Сухих веществ	47,70				
	Количество выделившейся воды		0,73			
3	Метиловольные группы	8,74	0,28	1,419	5,4	5,9
	Содержание свободного формальдегида	0,65	0,02			
	Эфирные группы	0,32	0,01			
	Сухих веществ	46,18				
	Количество выделившейся воды		0,80			

Для изучения фрагментарного состава олигомеров мы использовали метод ЯМР ¹³C. Спектры записывали на импульсном спектрометре фирмы GEMINI марки Varian-200 в среде H₂O: ДМСО = 1: 3 при температуре 20°C. Спектр приведен на рис. 3.

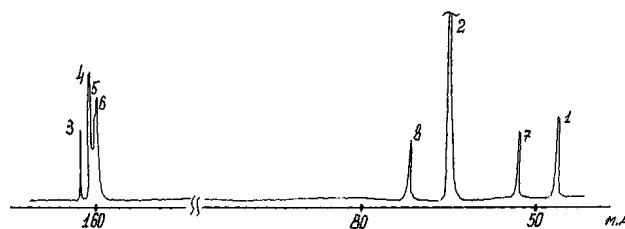
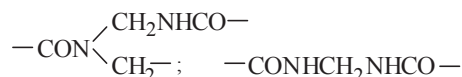


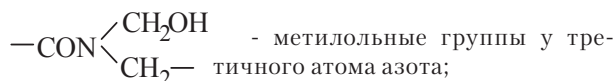
Рис. 3. Спектр ЯМР ¹³C смолы КФ-МТ-15

Полученные данные по степени полимеризации и данные спектров ЯМР ^{13}C дают основания предполагать, что полученный карбаминоформальдегидный олигомер представляет собой смесь продуктов, содержащих следующие фрагменты:



- метиленовые мостики между двумя вторичными атомами азота;

- CONHCH_2OH – метилольные группы у вторичного атома азота;



- $\text{CONHCH}_2\text{OCH}_2-$ – метилэфирные группы у вторичного атома азота;

$\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{N}<, >\text{NCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{N}<$ – дивалентные карбамиды;

- $\text{OCH}_2\text{NHCONHCH}_2-$ – тризамещенные карбамиды;

H_2NCONH_2 – свободный карбамид.

Выше приведенные данные дают основания считать, что промышленный олигомер КФ-МТ-15, содержащий 14-16% метилольных групп, состоит в основном

из димеров и тримеров с различными функциональными группами.

Литература

1. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973, - С-44, (380).
2. Балакин В.М., Трошин А.В., Тимошенко Н.Л. Карбаминоформальдегидные смолы для производства древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. – 1998. - №4. – С.21 – 23.
3. De Jong J.I. and De Jonge J. Kinetics of the Formation of Methylene Linkages in solutions of Urea and Formaldehyde // Recueil. – 1953. – Vol. 72. – P.139 – 156.
4. De Jong J.I. and De Jonge J. The Reaction Between urea and Formaldehyde in Concentrated solutions // Recueil. – 1952. – Vol. 71. – P. 890 – 898.
5. Staudinger H., Krassig H., Welzel G. Harnstoff und formaldehyde mit groser spezificher oberlache // Makromolek. Chem. – 1956. – Vol. 20. – P.1-27.
6. Доронин Ю. Г., Свиткина М. М., Мирошниченко С. Н. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.
7. Методы анализа лакокрасочных материалов. М., Химия, 1974. – 472 с.